

不同粉体对聚丙烯纤维光降解性能的影响

严玉蓉¹ 赵耀明¹ 曹珍年²

(1. 华南理工大学高分子材料科学与工程系, 广东 广州 510640;

2. 华南理工大学分析测试中心, 广东 广州 510640)

摘要: 在加速光老化实验条件下, 研究超细二氧化钛、超细氧化锌、抗菌沸石(ZA)和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)对聚丙烯纤维光降解性能的影响。研究发现: 超细氧化锌对基体聚丙烯表现出明显的光屏蔽性能, 超细二氧化钛表现出光催化活性, ZA和EVA仅作为光惰性填料存在。纤维机械性能的变化可采用指数函数进行拟合, 拟合指数越大, 材料的耐光老化性能越好。红外分析表明: 光降解后纤维体系生成大量的羰基基团, 并在红外 $1700 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 区域出现宽的吸收峰。

关键词: 超细二氧化钛 超细氧化锌 聚丙烯纤维 光降解 红外光谱

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2004)03-0016-03

1 实验

1.1 原料

功能聚丙烯纤维, 自制, 纤维中添加粉体质量分数见表1。粉体的制备参见文献[1]。

表1 功能聚丙烯纤维组成

Tab.1 Composition of additives in polypropylene fibers

试样	超细二氧化钛, %	超细氧化锌, %	抗菌沸石, %	乙烯醋酸酯共聚物, %
PP	0	0	0	0
PP-1	2			
PP-2	0	2		
PP-3	0	0	1	
PP-4	1	1	1	1
PP-5	0	0	2	2

1.2 分析测试

UV加速老化实验 采用20 W紫外灯(λ 为254 nm)对纤维试样进行辐照处理, 试样与紫外灯的距离为10 cm, 测试环境温度 40°C 。

纤维机械性能测定 采用YG001单纤电子强力仪, 纤维夹持长度为10 mm, 下夹持器下降速率为24 cm/min。

红外光谱分析 采用德国布鲁克公司Vector 33型傅立叶红外光谱仪测试。

2 结果与讨论

2.1 光降解对功能纤维机械性能的影响

2.1.1 光降解对功能纤维断裂强度的影响

不同UV光辐照时间下功能纤维机械性能变

化如图1所示。

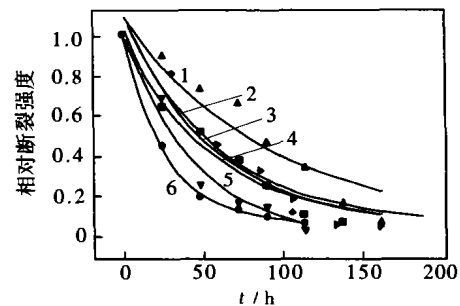


图1 不同光照时间对功能纤维断裂强度的影响

Fig.1 Effect of irradiation time on breaking strength of functional fiber

1. PP-2; 2. PP-3; 3. PP-5; 4. PP; 5. PP-4; 6. PP-1

由图1可见, 随光照时间的增加, 纤维的断裂强度均呈指数关系降低(超细氧化锌的断裂强度除外), 相比较而言, 添加2%超细二氧化钛(PP-1)的功能纤维其断裂强度随光照时间增加而降低的变化趋势最为显著, 光照90 h后基本上不具有纤维强度; 添加2%超细氧化锌(PP-2)的功能纤维其断裂强度随光照时间增加的变化比纯聚丙烯纤维还要缓和; 对于添加抗菌沸石(ZA)和乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)体系而言, 共混纤维的断裂强度随光照时间的变化规律与纯聚丙烯纤维的

收稿日期: 2003-08-21; 修改稿收到日期: 2004-03-15。

作者简介: 严玉蓉(1973-), 女, 四川德阳人, 工学博士。主要从事聚合物成形加工及功能化改性、非织造布技术的科研和教学工作。

变化规律相似。假定纤维机械强度随光照时间的指数函数关系为:

$$A(t)/A(t_0) = a + be^{-t/c}$$

式中 $A(t)$, $A(t_0)$ ——分别为光照 t 和 0 时刻材料的物理性能参数;

a, b, c ——均为材料常数。

c 定义为光降解因子, 可作为材料耐光老化性能的性能衰减指数, 其值越大, 则材料的耐光老化性能越好。

由表 2 可见, 超细氧化锌在 PP-2 中主要表现为光屏蔽效应, 其相对断裂强度拟合参数 c 值最大, 为 88.31; 超细二氧化钛则表现为明显的光催化性能, 其相对断裂强度拟合参数 c 值最小, 为 20.5; ZA 和 EVA 仅仅作为光惰性填料存在于聚合物基体中, 对光降解性能没有明显的影响, 其相对断裂强度拟合参数 c 值与纯聚丙烯相近。

表 2 试样的光降解拟合因子

Tab. 2 Fitting factors of light degradation for samples

试样	相对断裂强度拟合参数	相对断裂伸长拟合参数
PP	54.56	20.81
PP-1	20.50	14.23
PP-2	88.31	43.44
PP-3	50.23	20.28
PP-4	42.48	22.20
PP-5	50.49	45.31

在聚烯烃聚合物中, 随着无机粒子晶体细化, 粒径减小, 晶体的最大吸收波长蓝移, 同时表现出更为强烈的表面活性和紫外光吸收能力^[2,3]。实验中超细氧化锌的最大吸收蓝移到 360 nm, 且紫外光吸收能力显著增强, 因此在功能纤维中表现出良好的光屏蔽性能。

超细二氧化钛由于晶体粒径的减小, 其最大吸收波长蓝移至 320 nm, 大于老化测试波长 254 nm, 粉体表现出明显的光催化活性及高的表面能。由于每一个超细二氧化钛均可作为一个单独的自由基源而引发周围基体的光催化反应, 从而导致单独添加超细二氧化钛粉体的功能纤维光降解行为更为显著。

在超细氧化锌和超细二氧化钛共用的体系中, 两种粉体的光催化和光屏蔽作用得到部分综合, 共混体系的光老化性能相对于单独使用超细二氧化钛有所缓和。

由于 ZA 在紫外光条件下不具有光催化活性, 因此, 对于聚丙烯的光降解不具有直接的影响

作用, 仅由于粉体的存在而导致纤维结晶的变化, 并间接影响共混材料的光降解行为, 这种影响并不明显。

EVA 作为弹性体加入到 PP/ZA 共混体系中, 对共混体系的光降解行为相对于聚丙烯和 PP/ZA 体系而言, 其强度相对保持率的差别不是太大。在 PP 基体中, 由于少量橡胶弹性体的存在可能增加材料吸氧氧化及其链剪切作用, 从而增强 PP 的自由基降解反应, 加速光降解的作用在 EVA 添加的体系中并没有发现。

2.1.2 光降解对功能纤维断裂伸长的影响

不同光照条件下, 功能纤维断裂伸长的变化趋势见图 2, 其相应光降解拟合因子见表 2。

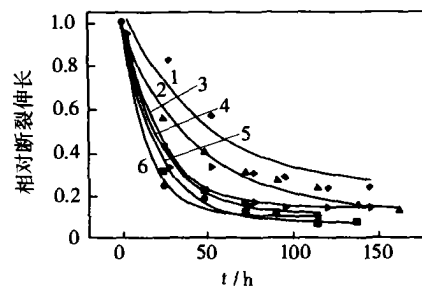


图 2 不同光照时间对功能纤维断裂伸长的影响

Fig. 2 Effect of irradiation time on elongation at break of functional fibers

1. PP-5; 2. PP-2; 3. PP-4; 4. PP-3; 5. PP; 6. PP-1

由图 2 可见, 功能纤维断裂伸长的变化趋势与断裂强度变化相类似, 即随光照时间的增加, 纤维的断裂伸长均呈指数关系降低。添加 2% 超细二氧化钛的功能纤维其断裂伸长随光照时间增加而降低的变化趋势最为显著, 其光降解拟合因子最小为 14.23; 添加 2% 超细氧化锌的功能纤维 (PP-2) 其断裂伸长随光照时间增加的变化趋势比纯聚丙烯纤维还要缓和, 其光降解拟合因子为 43.44。EVA 添加体系断裂伸长的保持率相对于纯聚丙烯和 PP/ZA 共混体系而言, 均有较显著的提高, 其光降解拟合因子最大值为 45.31。

2.2 红外光谱分析

利用 IR 技术检测 O—H 及 C=O 伸缩振动区域峰数、峰强大小, 确定各峰的归属是确定 PP 氧化产物的有效手段之一, 在羰基的伸缩振动区域, 可能形成多重峰重叠的宽峰区域 (1 713, 1 735, 1 780 cm^{-1} 分别对应于—COOH、—COOR、 γ -内酯的主要吸收), 在 1 800 ~ 1 700 cm^{-1} 等规聚丙烯氧化主要产物包括酮、羧酸、 γ -内酯、 γ -过内酯^[4,5]。根据 Adams 的研究, 氧化链断裂生

成的醛及甲酮的概率相等,但由于醛的高活性导致其不可准确检测,另外醛可被进一步氧化生成过酸化基团^[6]。一般 C=O 峰的位置及对应官能团归属同测试手段有关。

添加超细二氧化钛功能纤维 UV 加速老化前后红外差谱如图 3 所示。

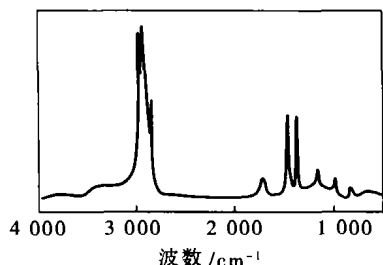


图 3 功能纤维 PP-1 UV 辐照 48 h 前后红外差谱图

Fig. 3 FTIR difference spectrum of functional fiber before and after UV exposure for 48 h

由图 3 可见,超细二氧化钛填充的聚丙烯纤维在红外光谱的羰基区域内,在 1 712, 1 736, 1 754, 1 775 cm^{-1} 处均出现吸收峰,1 712 cm^{-1} 的最大吸收对应于二聚体羧酸的羰基吸收;1 775 cm^{-1} 的肩带吸收是由于 γ -内酯的形成;而 1 736 cm^{-1} 的吸收为酯羰基吸收^[7]。1 754 cm^{-1} 则是由于氢过氧化物和酮基复合羧酸羰基的吸收。

由图 3 还可以看出,光降解导致端基数目的增多,图 3 中甲基、亚甲基在 2 800 ~ 3 000 cm^{-1} 区域振动峰的出现。这也是大分子链断裂的必然结果。

3 结论

a. 超细氧化锌表现出明显的光屏蔽作用;超细二氧化钛表现出光催化作用;ZA 和 EVA 仅作为惰性填料存在,对聚丙烯基体的光降解行为为无

明显的影响。

b. 由于光氧化导致聚合物大分子链的断裂,端基数目增加,纤维在红外光谱分析谱图中 2 990 ~ 2 800 cm^{-1} 区域的吸收峰增加。功能纤维光氧化后体系内生成大量的羰基基团,并在 1 700 ~ 1 780 cm^{-1} 出现宽的吸收峰。

c. 在加速光老化实验中,纤维机械性能的变化可采用指数函数拟合,而其机械性能的相对变化趋势可采用指数拟合中的光降解因子加以表征,其值越大,材料的耐光老化性能越好。

参 考 文 献

- 1 严玉蓉. 聚丙烯/超细粉体多功能共混纤维的研究[D]. [学位论文]. 广州:华南理工大学, 2002
- 2 Brus L E. Electron-Electron and Electron Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites; the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State[J]. Journal of Chemical Physics, 1984, 80(9): 4 403
- 3 Wang Y, Herron N. Nanometer-Sized Semiconductor Clusters; Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(2): 525 ~ 532
- 4 Commereuc S, Vaillant D, Philippart J L, et al. Photo and Thermal Decomposition of IPP Hydroperoxides[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 57(2): 175 ~ 182
- 5 Gensler R, Plummer C J G, Kausch H, et al. Thermo-Oxidative Degradation of Isotactic Polypropylene at High Temperatures; Phenolic Antioxidants Versus HALS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(2): 195 ~ 208
- 6 Adans J. II. Analysis of the Nonvolatile Oxidation Products of Polypropylene I. Thermal Oxidation[J]. Journal of Polymer Science. A, 1970, 8(5): 1 077 ~ 1 090
- 7 Adams Tidjani. Photooxidation of Polypropylene Under Natural and Accelerated Weathering Conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64(13): 2 497 ~ 2 503

Effect of additives on photo-oxidative degradation of polypropylene fiber

Yan Yurong¹, Zhao Yaoming¹, Cao Zhennian²

(1. Department of Polymer Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640;

2. Center of Test and Analysis, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: The influence of different additives of ultrafine titanium dioxide, ultrafine zinc oxide, Zeolite-Ag (ZA) and ethylene-vinyl acetate (EVA) on the photo-oxidative degradation of polypropylene fiber was studied under the accelerated aging test conditions. It was found that ultra-fine ZnO acted as a photo-chemical additive, ultra-fine TiO₂ as a photocatalytic additive, ZA and EVA as an inert packing. The mechanical properties of the fiber can be fitted by an exponential function. The higher the fitted exponential value was, the better the photo-ageing resistance was. A large amount of carbonyl group generated in the fiber after photo degradation. And wide absorption peaks were observed around 1 700 ~ 1 800 cm^{-1} .

Key words: ultrafine titanium dioxide; ultrafine zinc oxide; polypropylene fiber; photo-oxidative degradation; infrared spectrum